

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002343356
PUBLICATION DATE : 29-11-02

APPLICATION DATE : 17-05-01
APPLICATION NUMBER : 2001147277

APPLICANT : DAINIPPON TORYO CO LTD;

INVENTOR : UMETSU YUTAKA;

INT.CL. : H01M 4/58 C01G 45/00 H01M 10/40

TITLE : LITHIUM MANGANESE DOUBLE OXIDE PARTICLE, ITS MANUFACTURING METHOD AND SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide lithium manganese double oxide particles which can structure a secondary battery excellent in charge/discharge cycle characteristics with the improvement of initial capacity and capacity retention by being used for a material for a positive electrode for nonaqueous lithium secondary battery, its manufacturing method, and nonaqueous lithium secondary battery using the material for the positive electrode.

SOLUTION: Lithium compound and manganese compound are mixed in wet milling, and particles are formed from the resulting slurry with the use of a spray drying granulator. The particles are put under primary backing at 350 to 600°C, cooled down to not more than 45°C, mixed, and then, put under secondary baking at 600 to 1,000°C in oxygen current to obtain lithium manganese double oxide particles with average secondary particles size of 0.1 to 100 μm and tap density of 1.6g/cm³, which is the manufacturing method, by which, a nonaqueous lithium secondary battery using the lithium manganese double oxide particles as a material for a positive electrode is manufactured.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-343356

(P2002-343356A)

(43)公開日 平成14年11月29日(2002.11.29)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-147277(P2001-147277)

(22)出願日 平成13年5月17日(2001.5.17)

(71)出願人 000003322

大日本塗料株式会社

大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号

(72)発明者 寺内 真澄

奈良県生駒郡斑鳩町龍田西4-2-37

(72)発明者 塩谷 俊彦

栃木県那須郡西那須野町一区町281-525

(72)発明者 高橋 輝行

兵庫県芦屋市翠ヶ丘町20-16-223

(74)代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムマンガン系複酸化物粒子、その製造方法及び二次電池

(57)【要約】

【課題】非水リチウム二次電池の正極材料に用いることにより初期容量及び容量保持率が改良され、充放電サイクル特性に優れた二次電池を構成できるリチウムマンガン系複酸化物粒子、その製造法及びそれを正極材料に用いた非水リチウム二次電池を提供すること。

【解決手段】リチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合し、そのスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて粒子を形成し、その粒子を350～600℃で一次焼成し、45℃以下に冷却し、混合し、その後、酸素気流中600～1000℃で二次焼成して、平均二次粒子径0.1～100μm、タップ密度1.6g/cm³以上、比表面積0.1～2m²/gのリチウムマンガン系複酸化物粒子を得る製造方法、その製造方法で得られるリチウムマンガン系複酸化物粒子、並びにそれを正極材料に用いた非水リチウム二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒子を形成し、その粒子を $350 \sim 600^\circ\text{C}$ で一次焼成し、 45°C 以下に冷却し、混合し、その後、酸素気流中 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ で二次焼成することにより得られ、平均二次粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、タップ密度が 1.6 g/cm^3 以上であり、且つ比表面積が $0.1 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ であるリチウムマンガン複酸化物粒子であって、正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率の改良された非水リチウム二次電池を構成することができるリチウムマンガン複酸化物粒子。

【請求項2】B、Mg、Al、V、Cr、Co、Ni、Zn、Ga及びPの各々の水溶性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とリチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒子を形成し、その粒子を $350 \sim 600^\circ\text{C}$ で一次焼成し、 45°C 以下に冷却し、混合し、その後、酸素気流中 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ で二次焼成することにより得られ、平均二次粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、タップ密度が 1.6 g/cm^3 以上であり、且つ比表面積が $0.1 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ である変性リチウムマンガン複酸化物粒子であって、正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率の改良された非水リチウム二次電池を構成することができる変性リチウムマンガン複酸化物粒子。

【請求項3】リチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒子を形成し、その粒子を $350 \sim 600^\circ\text{C}$ で一次焼成し、 45°C 以下に冷却し、混合し、その後、酸素気流中 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ で二次焼成して、平均二次粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、タップ密度が 1.6 g/cm^3 以上であり、且つ比表面積が $0.1 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ であるリチウムマンガン複酸化物粒子を得ることを特徴とするリチウムマンガン複酸化物粒子の製造方法。

【請求項4】B、Mg、Al、V、Cr、Co、Ni、Zn、Ga及びPの各々の水溶性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とリチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒子を形成し、その粒子を $350 \sim 600^\circ\text{C}$ で一次焼成し、 45°C 以下に冷却し、混合し、その後、酸素気流中 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ で二次焼成して、平均二次粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、タップ密度が 1.6 g/cm^3 以上であり、且つ比表面積が $0.1 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ である変性リチウムマンガン複酸化物粒子を得ることを特徴とする変性リチウムマンガン複酸化物粒子の製造

方法。

【請求項5】正極材料として請求項1記載のリチウムマンガン複酸化物粒子を用い、負極材料として金属リチウム、リチウム合金、又はリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料若しくは金属酸化物を用いて構成されていることを特徴とする非水リチウム二次電池。

【請求項6】正極材料として請求項2記載の変性リチウムマンガン複酸化物粒子を用い、負極材料として金属リチウム、リチウム合金、又はリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料若しくは金属酸化物を用いて構成されていることを特徴とする非水リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムマンガン系複酸化物粒子、その製造法及び二次電池に関し、より詳しくは、非水リチウム二次電池の正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率が改良され、充放電サイクル特性に優れた非水リチウム二次電池を構成することができるリチウムマンガン系複酸化物粒子、その製造法及びそのようなリチウムマンガン系複酸化物粒子を正極材料として用いている非水リチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】非水リチウム二次電池の正極材料としては、これまでにチタンやモリブデンの硫化物や酸化物、並びにバナジウムやリンの酸化物等が提案されているが、これらは電池としての保存性が悪く、しかも高価であるため、未だ実用化されるまでには至っていない。

【0003】一方、非水一次電池の正極活性物質としては二酸化マンガンが既に実用化されており、非水一次電池においては二酸化マンガンは代表的に用いられている。二酸化マンガンは、資源的にも豊富で安価であり、更に化学的に安定であるため電池としての保存性に優れている。しかしながら、二酸化マンガンは二次電池の可逆性に難があるため、非水系二次電池の正極活性物質としては不適当であり、それで改質された種々のマンガン酸化物が提案されている。

【0004】例えば、特開昭63-114064号、特開昭63-187569号、特開平1-235158号等の公報に開示されているように、二酸化マンガンとリチウム化合物との混合物を熱処理して得られ、結晶構造中にリチウムを含有しているマンガン酸化物が提案されている。

【0005】これらのリチウム含有マンガン酸化物は製造する際の熱処理温度の相違に起因して生成するリチウム含有マンガン酸化物の組成、結晶構造が異なり、例えば、熱処理温度が $250 \sim 300^\circ\text{C}$ である場合には、X線回折図において、 $2\theta = 22^\circ$ 、 31.7° 、 37° 、 42° 及び 55° 付近にピークを有する結晶構造のマンガン酸化物となり、 $300 \sim 430^\circ\text{C}$ である場合に

は、 Li_2MnO_3 を含有したマンガン酸化物となり、そして600～900℃である場合には、スピネル型構造を有するマンガン酸化物となる。更に、900℃以上の高温で焼成すると高結晶性とはなるが、 LiMnO_2 が生成し、充放電サイクル特性を低下させることが分かっている。

【0006】また、これらの改質法においては二酸化マンガンとリチウム化合物とを固相同志で反応させているため、二酸化マンガン粒子の内部までは改質が及ばず、従って高電流密度での充放電サイクルでは劣化が早いという欠点があった。そこで、例えば特開平2-183963号公報に開示されているように、リチウム化合物を溶解した水溶液中に二酸化マンガン浸漬し、蒸発乾固した後に熱処理して、二酸化マンガン粒子の細孔内部にまで改質反応を進める方法が提案されている。

【0007】また、特開2000-58041号公報には、電池の作製に用いる正極活物質の粒子径が電池の初期容量及び容量保持率などに大きく影響を及ぼすことが開示されている。しかしながら、これまでに提案されているリチウム含有二酸化マンガンはその電気化学活性が二次電池用途に対しては不十分であり、それでそのようなリチウム含有二酸化マンガンを正極に用いて構成した非水リチウム二次電池では、初期容量及び容量保持率が不十分であり、充放電サイクル特性が不十分であった。

【0008】更に、特開平6-203834号、特開平7-245106号、特開平7-307155号等の公報には、二酸化マンガン又はマンガン塩とリチウム化合物との混合物を熱処理して得たリチウムとマンガンの複酸化物をリチウム二次電池の正極材料として用いることが提案されている。しかしながら、何れの技術で得られたリチウムマンガン複酸化物も、高い初期容量及び長期の容量保持率を有する二次電池を提供することはできない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、非水リチウム二次電池の正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率が改良され、充放電サイクル特性に優れた非水リチウム二次電池を構成することができるリチウムマンガン複酸化物又は変性リチウムマンガン複酸化物（本明細書においては、この両者を包含してリチウムマンガン系複酸化物と記載する）の粒子、その製造法及びそのようなリチウムマンガン系複酸化物粒子を正極材料として用いており、優れた初期容量及び容量保持率を有し、特に高温での充放電サイクル特性に優れている非水リチウム二次電池を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成するために鋭意検討し、種々の実験を行った結果、噴霧乾燥造粒装置を用いた造粒、特定条件下での焼

成、特定温度迄の冷却等を組み合わせて製造された所定の平均二次粒子径、所定のタッブ密度及び所定の比表面積を有するリチウムマンガン系複酸化物粒子は正極材料として用いることにより優れた初期容量及び容量保持率を有し、特に高温での充放電サイクル特性に優れている非水リチウム二次電池を構成することができることを見だし、本発明を完成した。

【0011】即ち、本発明のリチウムマンガン複酸化物粒子は、リチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が0.1～100 μm の粒子を形成し、その粒子を350～600℃で一次焼成し、45℃以下に冷却し、混合し、その後、酸素気流中600～1000℃で二次焼成することにより得られ、平均二次粒子径が0.1～100 μm であり、タッブ密度が1.6 g/cm^3 以上であり、且つ比表面積が0.1～2 m^2/g であるリチウムマンガン複酸化物粒子であって、正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率の改良された非水リチウム二次電池を構成することができるリチウムマンガン複酸化物粒子である。

【0012】また、本発明の変性リチウムマンガン複酸化物粒子は、B、Mg、Al、V、Cr、Co、Ni、Zn、Ga及びPの各々の水溶性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とリチウム化合物とマンガ化合物とを湿式粉碎混合し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が0.1～100 μm の粒子を形成し、その粒子を350～600℃で一次焼成し、45℃以下に冷却し、混合し、その後、酸素気流中600～1000℃で二次焼成することにより得られ、平均二次粒子径が0.1～100 μm であり、タッブ密度が1.6 g/cm^3 以上であり、且つ比表面積が0.1～2 m^2/g である変性リチウムマンガン複酸化物粒子であって、正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率の改良された非水リチウム二次電池を構成することができる変性リチウムマンガン複酸化物粒子である。

【0013】本発明のリチウムマンガン複酸化物粒子の製造法は、リチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が0.1～100 μm の粒子を形成し、その粒子を350～600℃で一次焼成し、45℃以下に冷却し、混合し、その後、酸素気流中600～1000℃で二次焼成して、平均二次粒子径が0.1～100 μm であり、タッブ密度が1.6 g/cm^3 以上であり、且つ比表面積が0.1～2 m^2/g であるリチウムマンガン複酸化物粒子を得ることを特徴とする。

【0014】また、本発明の変性リチウムマンガン複酸化物粒子の製造方法は、B、Mg、Al、V、Cr、Co、Ni、Zn、Ga及びPの各々の水溶性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とリチウム化合物と

マンガン化合物とを湿式粉碎混合し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒子を形成し、その粒子を $350 \sim 600^\circ\text{C}$ で一次焼成し、 45°C 以下に冷却し、混合し、その後、酸素気流中 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ で二次焼成して、平均二次粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、タッパ密度が 1.6 g/cm^3 以上であり、且つ比表面積が $0.1 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ である変性リチウムマンガン複酸化物粒子を得ることを特徴とする。

【0015】本発明の非水リチウム二次電池は、正極材料として上記のリチウムマンガン系複酸化物粒子を用い、負極材料として金属リチウム、リチウム合金、又はリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料若しくは金属酸化物を用いて構成されていることを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について更に詳細に説明する。本発明で出発原料として用いることのできるリチウム化合物として LiOH 、 LiF 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0017】本発明で出発原料として用いることのできるマンガン化合物として、二酸化マンガン、炭酸マンガンを挙げることができ、これらの二酸化マンガンを、炭酸マンガンとして種々のものを使用することができる。例えば、二酸化マンガンをとして、マンガニ鉱石を 400°C 以上の温度で焼成して得られる Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 等の低級マンガニ酸化物を硫酸や硝酸、又はこれらの混合物等の鉱酸により不均化反応させることによって得られる化学合成二酸化マンガンを使用することができる。また、電解によって得られる電解二酸化マンガンを使用することもできる。

【0018】本発明で出発原料として用いることのできる B 、 Mg 、 Al 、 V 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Ga 及び P の水溶性化合物として、 B 、 Mg 、 Al 、 V 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Ga 及び P の各々の硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、蔞酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物、水酸化物、酸化物等のうちで水溶性のものを挙げることができる。例えば、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等を用いることができる。

【0019】本発明においてはリチウム化合物とマンガニ化合物とを湿式で粉碎混合してスラリーを形成するか、又は B 、 Mg 、 Al 、 V 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Ga 及び P の各々の水溶性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とリチウム化合物とマンガニ化合物とを湿式粉碎混合してスラリーを形成する。

【0020】湿式粉碎混合においては、リチウム化合物がスラリーを構成する水に溶解した状態になり、この溶

解したリチウム化合物がマンガニ化合物中に高度に分散した状態になる。このような状態にすることにより、後述する工程を経て得られるリチウムマンガン系複酸化物粒子は組成的に非常に均一となり、従って、放電容量の高いものとなる。

【0021】湿式粉碎混合においては、例えば、水酸化リチウム($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)とマンガニ化合物とを、通常、 Li と Mn とのモル比が $0.7:2 \sim 1.3:2$ 、好ましくは、 $1:2 \sim 1.1:2$ となるように配合し、水を加えてスラリー状とし、これをポットミル、アトライター等の湿式粉碎混合機を用いて湿式粉碎混合する。この湿式粉碎混合機は次工程での噴霧乾燥造粒装置による造粒が可能な二次粒子径まで粉碎できる機種であればいかなるものでもよい。

【0022】水の添加量は、水酸化リチウムとマンガニ化合物との合計量を基準にして、例えば、 $10 \sim 40$ 質量%、好ましくは $15 \sim 25$ 質量%に相当する量とする。水の添加量が 10 質量%未満の場合には、得られる含水混合物において水酸化リチウムの溶解量が十分ではなく、かつ粘度が高くて分散が困難となる傾向がある。一方、水の添加量が 40 質量%を超える場合には、得られる含水混合物の乾燥に比較的時間を要し(乾燥速度が遅くなり)、また乾燥中に生じる固液分離が大きくなり、従ってリチウムの均一分散が大きく阻害される傾向がある。

【0023】また、 B 、 Mg 、 Al 、 V 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Ga 及び P の各々の水溶性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とリチウム化合物とマンガニ化合物とを用いて本発明の製造方法を実施した場合には、 LiMn_2O_4 のマンガニイオンのサイトの一部が B 、 Mg 、 Al 、 V 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Ga 又は P のイオンで置換された変性リチウムマンガン複酸化物粒子が得られる。このことは当業界において公知であり、上記の各々の水溶性化合物は公知の量で添加される。また、このような変性リチウムマンガン複酸化物粒子を非水リチウム二次電池の正極材料として用いた場合には充放電サイクル特性が更に改善されることが多い。

【0024】次いで、上記のようにして得られたスラリーにバインダーとしてメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、低分子水溶性アクリル樹脂、ポリエーテルポリオール、ポリカルボン酸等の1種又は2種以上を添加し、混合した後、噴霧乾燥造粒装置を用いて造粒する。

【0025】この噴霧乾燥造粒工程を採用することにより、最終製品であるリチウムマンガン系複酸化物粒子について二次粒子径のコントロールができ、リチウムマンガン系複酸化物粒子におけるマンガニ酸リチウムの組成が非常に均一となり、従って、非水リチウム二次電池の正極材料として用いた場合には放電容量の高いものとな

る。これに対して、噴霧乾燥造粒工程を採用しない場合には、最終製品であるリチウムマンガ系複酸化物粒子について二次粒子径のコントロールができず、不揃いの二次粒子となり、リチウムマンガ系複酸化物粒子におけるマンガ酸リチウムの組成が部分的に不均一となり、非水リチウム二次電池の正極材料として用いた場合には放電容量の低下したものとなる。

【0026】噴霧乾燥造粒工程においては、通常、平均二次粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の粒子を形成する。平均二次粒子径が $100 \mu\text{m}$ を越える場合には、非水リチウム二次電池の正極材料として用いて電池を製造する際に作業性が悪くなる。逆に、平均二次粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合には、非常に微粒子であるので、非水リチウム二次電池の正極材料として用いて電池にした後で、Mnが電解液中へ溶出する懸念がある。更に、リチウムマンガ系複酸化物粒子の製造において作業者が微粉を吸入する危険性にさらされることになる。

【0027】このようにして得られた粒状物を、次いで、 $350 \sim 600^\circ\text{C}$ 、好ましくは $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $450 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度で一次焼成する。水酸化リチウムの融点は 445°C であるので、特に $450 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度で焼成することにより、リチウムイオンがマンガ化合物の細孔内部に浸透し、均一なマンガ酸リチウムが得られる。

【0028】このようにして得られた焼成物を、一旦、 45°C 以下、好ましくは 25°C 以下、更に好ましくは 20°C 以下に冷却した後、混合、例えば乾式混合する。冷却温度の下限としては、実際の操作上、 0°C 以上が適当である。この冷却、混合操作によって更に均一なリチウムマンガ系複酸化物を得ることが出来る。

【0029】この冷却、混合操作の後、二次焼成する。この二次焼成は、酸素気流中で $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $750 \sim 950^\circ\text{C}$ で行う。この二次焼成により、組成の均一化及び未反応物の反応促進を効率良く達成することができ、反応は完結するので、高容量の二次電池を構成するのに用いることができるリチウムマンガ系複酸化物を得ることができる。二次焼成温度が 600°C 未満の場合には、反応が不十分であるのでリチウムマンガ系複酸化物の結晶性は不十分となるだけでなく、未反応物の残留や副生成物が生じ、正極活物質として十分な特性を達成することができない。

【0030】一般的には、焼成温度が 800°C を越えると、リチウムマンガ系複酸化物の結晶性が高くなるが、酸素欠損のためにリチウムイオンの侵入、脱離による結晶崩壊が起こり易くなり、そのようなリチウムマンガ系複酸化物粒子を正極材料として用いた二次電池では充放電サイクル特性が低下すると考えられていたが、本発明においては酸素気流中で焼成するので酸素の脱離を抑制することができ、 1000°C 迄の焼成温度が可能

となった。

【0031】このようにして得られたリチウムマンガ系複酸化物粒子は、平均二次粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、タップ密度が 1.6 g/cm^3 以上であり、且つ比表面積が $0.1 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ である粒子であって、正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率の改良された非水リチウム二次電池を構成することができるリチウムマンガ系複酸化物粒子である。

【0032】本発明の非水リチウム二次電池は、正極材料として上記のリチウムマンガ系複酸化物を用い、負極材料として従来より使用されている金属リチウム又はリチウム合金を用いるか、又はリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料若しくは金属酸化物を用いて構成される。無論、織布、硝子繊維、多孔性合成樹脂膜等のセパレーターを用いるが、その材質については特に限定されない。例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン系の多孔膜は薄膜でかつ大面積化でき、また膜強度や膜抵抗の面で適当である。

【0033】本発明の非水リチウム二次電池で用いる非水電解液の溶媒は、通常用いられている物で良く、例えばカーボネート類、塩素化炭化水素、エーテル類、ケトン類、ニトリル類等を用いることが出来る。高誘電率溶媒であるエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、γ-ブチラクトン(GBL)等から少なくとも1種類を選択し、低粘度溶媒であるジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エステル類等から少なくとも1種類を選択し、その混合液を用いることが好ましい。

【0034】支持塩としては LiClO_4 、 LiI 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等の少なくとも1種類を用いる。電池を使用する環境、電池用途への最適化を考慮して電解液、支持塩は適宜選定・調整すればよいが、 $0.8 \sim 1.5 \text{ M}$ の LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 を支持塩として用い、 $\text{EC} + \text{DEC}$ 、 $\text{PC} + \text{DMC}$ 、 $\text{PC} + \text{EMC}$ のうちの少なくとも1種類を溶媒として用いることが望ましい。

【0035】電池の構造としては角形、ペーパー型、積層型、円筒型、コイン型など様々な形状を採用することが出来る。また、その他の構成部品としては集電帯、絶縁板等があるが、これらは特に限定されるものではなく、上記の形状に応じて適宜選定すればよい。

【0036】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されることはない。

<実施例1>水酸化リチウム($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)と電解二酸化マンガ(EMD)とを、LiとMnとのモル比が $1:2$ となるように配合し、その配合物の合計量の20質量%に相当する量の脱イオン水を加えてスラリーを調製した。このスラリーをポットミル中で混合し

た後、バインダーとしてポリビニルアルコールを0.1質量%添加し、混合した。次いで、噴霧乾燥造粒装置の熱風入口温度を200℃、出口温度を100℃に設定して造粒を行った。得られた造粒粉を#100の篩にかけて粗粒子を除去して平均二次粒子径10 μ mの造粒粉を得た。この造粒粉を大気雰囲気下、470℃で24時間一次焼成した。次いで、その焼成物を室温(20℃)まで下げた後、乾式混合し、次いで酸素気流中、900℃で48時間二次焼成した。

【0037】得られた焼成物のX線回折及び化学分析の結果、その組成はLiMn₂O₄であるマンガン酸リチウムであることが確認できた。正極活物質としてこの焼成物82質量部を用い、更に、アセチレンブラック10質量部を用い、バインダーとしてポリ弗化ビニリデン8質量部を予めN-メチル-2-ピロリドン58質量部に溶解したものを用い、これらを十分に混合してペーストを得た。

【0038】このペーストをアルミニウム網に塗布し、圧着し、乾燥させることによって正極板を作製した。対極には、正極と同じ大きさの金属リチウム板を使用し、正極電位測定には金属リチウム基準電極を用いた。電解液として1mol/dm³の濃度でLiPF₆を溶解したエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの1:1の混合溶媒を用いることによって試験電池を作製した。

【0039】<実施例2>噴霧乾燥造粒時のバインダーとしてメチルセルロースを使用した以外は実施例1と同様にして試験電池を作製した。

【0040】<実施例3>噴霧乾燥造粒時のバインダーとしてポリアクリルアミドを使用した以外は実施例1と同様にして試験電池を作製した。

【0041】<実施例4>噴霧乾燥造粒時のバインダーとしてポリエチレングリコールを使用した以外は実施例1と同様にして試験電池を作製した。

【0042】<実施例5>噴霧乾燥造粒時のバインダーとしてグリセリンを使用した以外は実施例1と同様にして試験電池を作製した。

【0043】<実施例6>噴霧乾燥造粒時のバインダーとして低分子水溶性アクリル樹脂を使用した以外は実施

例1と同様にして試験電池を作製した。

【0044】<実施例7>噴霧乾燥造粒時のバインダーとしてポリエーテルポリオールを使用した以外は実施例1と同様にして試験電池を作製した。

【0045】<実施例8>噴霧乾燥造粒時のバインダーとしてポリカルボン酸を使用した以外は実施例1と同様にして試験電池を作製した。

【0046】<比較例1>水酸化リチウム(LiOH·H₂O)と電解二酸化マンガ(EMD)とを、LiとMnとのモル比が1.1:2となるように配合し、その配合物の合計量の20質量%に相当する量の脱イオン水を加えてスラリーを調製した。このスラリーをボットミル中で湿式混合し、150℃で乾燥した後、大気雰囲気下、470℃で24時間一次焼成した。この焼成物を解砕処理した後、酸素気流中、900℃、48時間二次焼成した。これを正極活物質として用いた以外は、実施例1と同様にして試験電池を作製した。

【0047】<比較例2>水酸化リチウム(LiOH·H₂O)と電解二酸化マンガ(EMD)とを、LiとMnとのモル比が1.1:2となるように配合し、その配合物の合計量の20質量%に相当する量の脱イオン水を加えてスラリーを調製した。このスラリーをボットミル中で湿式混合し、150℃で乾燥した後、大気雰囲気下、470℃で24時間一次焼成した。この焼成物を解砕処理した後、大気雰囲気下、900℃、48時間二次焼成した。これを正極活物質として用いた以外は、実施例1と同様にして試験電池を作製した。

【0048】<特性試験>以上のようにして作製した実施例1~8及び比較例1~2の試験電池を電流密度0.5mA/cm²の定電流で4.3Vまで充電した後、3.0Vまで放電する充放電サイクルを繰り返すことによって放電特性を評価した。その際、1充放電サイクル目の放電容量を初期容量(mAh/g)とし、初期容量に対する10充放電サイクル目及び50充放電サイクル目の放電容量を容量保持率(%)とした。それらの結果は第1表に示す通りであった。。

【0049】

【表1】

第 1 表

	バインダー 添加量、%	平均二次粒 子径、 μm	タップ密度 g/cm^3	比表面積 m^2/g	初 期 容 量 mAh/g	10サイクル 目保持率、%	50サイクル 目保持率、%
実施例1	0.1	15	1.7	0.8	112	99	98
実施例2	0.1	15	1.7	0.8	111	98	97
実施例3	0.1	15	1.7	0.8	111	99	98
実施例4	0.1	20	1.7	0.8	110	99	98
実施例5	0.1	10	1.6	0.9	107	98	96
実施例6	0.1	15	1.7	0.7	111	99	97
実施例7	0.1	15	1.7	0.7	112	99	98
実施例8	0.1	15	1.7	0.7	114	99	98
比較例1	—	30	1.55	0.5	107	95	89
比較例2	—	35	1.55	0.5	109	97	90

【0050】第1表に示すように、本発明の実施例1～8の試験電池では、所定の充放電条件下で、高い初期容量及び高い容量保持率が得られた。一方、正極活物質を生成させる際に、噴霧乾燥造粒工程を採用しなかった比較例1、噴霧乾燥造粒工程を採用せず且つ二次焼成を大気雰囲気下で実施した比較例2では、初期容量、容量保持率は低く、充放電サイクル特性が悪かった。

【0051】

【発明の効果】本発明の製造方法によって得られる本発

明のリチウムマンガ系複酸化物は、非水リチウム二次電池の正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率が改良され、充放電サイクル特性に優れた非水リチウム二次電池を構成することができる。また、そのようなリチウムマンガ系複酸化物を正極材料として用いている本発明の非水リチウム二次電池は優れた初期容量及び容量保持率を有し、特に高温での充放電サイクル特性に優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 梅津 豊

京都府長岡京市今里2-18-14

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB05 AC06 AD04
AE05

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL02 AL06
AL12 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 CJ02 CJ04 CJ08 CJ28
CJ30 HJ05 HJ07 HJ08 HJ14
HJ19

5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA09
CB02 CB07 CB12 DA02 GA02
GA05 GA10 GA26 GA27 GA29
HA05 HA07 HA08 HA14